

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-243563
 (43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/12
 C09K 11/06
 H04N 5/66
 H05B 33/14

(21)Application number : 11-044008
 (22)Date of filing : 23.02.1999

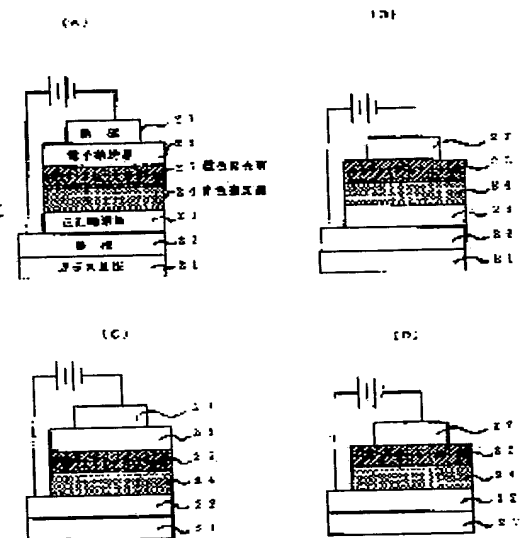
(71)Applicant : STANLEY ELECTRIC CO LTD
 (72)Inventor : HORII MASATOSHI
 TAKAYAMA KOICHI
 OGAWA AKIO
 TANAKA SHINICHI
 KOMATSU YUKI
 JINDE YUKITOSHI

(54) ORGANIC LUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic luminescent element of white-colored luminescence by simple element constitution only installing a luminescent layer comprising an organic material of blue-colored luminescence and an organic material of orange-colored luminescence.

SOLUTION: An anode 22 is formed on a glass substrate 21 in the form of a film, a hole transport layer 23, a blue-colored luminescent layer 24, an orange-colored luminescent layer 25, and an electron transport layer 26 are stacked on the anode 22, and a cathode 27 is formed on the electron transport layer 26 in the form of a film. By installing an organic material of blue-colored luminescence on the anode side and an organic material of orange-colored luminescence on the cathode side, since the blue-colored luminescence reaches the transparent substrate without passing the orange-colored luminescent material, the blue-colored luminescence is not absorbed in the orange-colored luminescent material, and a luminescent element effectively emitting white-colored light can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2000
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 11.03.2003
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's]

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAh8aW1ODA412243563P1.htm>

06/06/19

BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

-

-

-

-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243563

(P2000-243563A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	C 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5 5 C 0 5 8
	6 6 0		6 6 0
H 0 4 N 5/66	1 0 2	H 0 4 N 5/66	1 0 2 A
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-44008

(22) 出願日 平成11年2月23日 (1999.2.23)

(71) 出願人 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(72) 発明者 堀井 正俊

東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー電気株式会社内

(72) 発明者 高山 浩一

東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー電気株式会社内

(74) 代理人 100076196

弁理士 小池 寛治

最終頁に続く

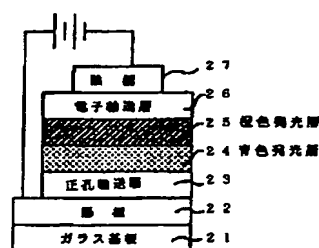
(54) 【発明の名称】 有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

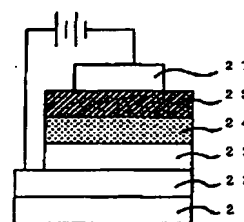
【課題】 青色発光の有機材と橙色発光の有機材とからなる発光層を設けるだけの簡単な素子構成によって白色発光の有機発光素子を提供すること。

【解決手段】 ガラス基板21に陽極22を膜形成し、その上に、正孔輸送層23、青色発光層24、橙色発光層25、電子輸送層26を積層形成し、さらに、電子輸送層26に陰極27を膜形成した構成としてある。

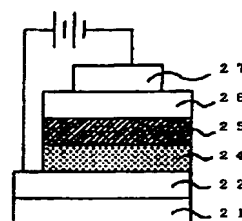
(A)



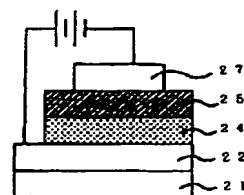
(B)



(C)



(D)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機材を給電して発光させる有機発光素子において、青色発光の有機材と橙色発光の有機材とからなる発光層を設け、直流給電により白色発光させる構成としたことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 2】 青色発光の有機材を陽極側とし、橙色発光の有機材を陰極側として積層した発光層を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の有機発光素子。

【請求項 3】 所定の電圧値の定電圧パルス、または、所定の電流値の定電流パルスによって給電し白色発光させる構成としたことを特徴とする請求項 1 記載の有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】カラー液晶表示器のバックライトやその他の照明器などとして使用する白色発光の有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】図 3 (A) は有機発光素子の一例を示す簡略図である。図示するように、この有機発光素子は、陽極 12 を膜形成したガラス基板 11 の上に、正孔輸送層 13、発光層 14、電子輸送層 15 の有機材が順次膜形成し、さらに、電子輸送層（電子注入層）15 に陰極 16 を膜形成した構造となっている。

【0003】ガラス基板 11 は、透明なプラスチック材で形成されている。陽極 12 は、仕事関数の大きい金属や合金によって形成されている。具体的には、Au（金）などの金属、ITO（インジウムスズの酸化物）、SnO₂（酸化スズ）、ZnO（酸化亜鉛）などを使って形成した透明電極膜となっている。そして、この電極は、上記の電極材を蒸着やスパッタリングなどの方法によって薄膜形成されている。

【0004】また、正孔輸送層 13、発光層 14、電子輸送層 15 は有機材（有機化合物）によって膜形成されている。具体的には、Alq₃（アルミキレート錯体）、TPD（芳香族ジアミン）によって代表される低分子系材や PPV（ポリフェニレンビニレン）誘導体によって代表される高分子系材が使用されている。

【0005】上記陰極 16 は、仕事関数の小さい金属や合金、または、これら金属や合金の混合物によって形成されている。具体的には、Ca（カルシウム）、Al（アルミニウム）、Al-Li（リチウム）合金、Mg（マグネシウム）-Ag（銀）合金、Mg-Al 合金、Mg-In（インジウム）合金などを蒸着やスパッタリングなどの方法によって薄膜形成した陰極電極となっている。

【0006】上記した有機発光素子は、陽極 12 と陰極 16 とに直流電圧を印加することにより、陽極 12 より注入される正孔が正孔輸送層 13 を経て発光層 14 に送られる。また、陰極 16 より注入される電子が電子輸送

層 15 を経て発光層 14 に送られる。発光層 14 では正孔と電子とが再結合し、これによって発光層の有機材が励起状態となり励起子が生成する。

【0007】このように生成した励起子は発光層内を拡散し、続いてその基底状態へと脱励起され、その時に発光し、この発光が正孔輸送層 13、陽極 12、ガラス基板 11 を通って射出される。

【0008】図 3 (B) は、発光層 14 が電子輸送層 15 を兼ねるように構成された有機発光素子の簡略図である。この発光素子は、ガラス基板 11 に陽極 12 を膜形成し、その上に、正孔輸送層 13 と発光層 14 が積層されており、陰極 16 が発光層 14 に膜形成されている。

【0009】図 3 (C) は正孔輸送層 13 を備えない有機発光素子の簡略図である。この発光素子は、ガラス基板 11 に陽極 12 を膜形成し、その上に発光層 14 と電子輸送層 15 とが積層されており、陰極 16 が電子輸送層 15 に膜形成されている。

【0010】図 3 (D) は、正孔輸送層 13 と電子輸送層 15 を備えない有機発光素子の簡略図である。この発光素子は、ガラス基板 11 に陽極 12 を膜形成し、その上に発光層 14 が積層されており、陰極 16 が発光層 14 に膜形成されている。

【0011】図 3 (B)、図 3 (C)、図 3 (D) に示す有機発光素子は、図 3 (A) に示した有機発光素子と同様に陽極 12 と陰極 16 とに直流電圧を印加することにより発光し、この発光が陽極 12 とガラス基板 11 を通って射出する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来の有機発光素子の発光色は、発光層 14 の有機材に依存するところが大きい。現在では、緑色、黄色、橙色、赤色、青色の発光色の有機発光素子が実用化され、また、提案されている。

【0013】しかし、白色発光の有機発光素子については未だ存在しない。R（赤）、G（緑）、B（青）の色素を混合した単層の発光層を設けて白色発光させる手段や、R、G、B の各々の発光層を順次積層して白色発光させる手段などが考えられるが、いずれの手段も色バランスと輝度の調整が難しく実用化されていない。

【0014】本発明は、上記した実情にかんがみ、簡単な素子構成によって、所望の輝度特性で白色発光する有機発光素子を提案することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するため本発明は、有機材を直流電圧によって給電し、陽極側から送られるホールと陰極側から送られる電子とを有機材で結合させ発光させる有機発光素子に関する。

【0016】そして、第 1 の発明では、青色発光の有機材と橙色発光の有機材とからなる発光層を設け、直流給電により白色発光させる構成としてある。

【0017】また、第2の発明では、青色発光の有機材を陽極側とし、橙色発光の有機材を陰極側として積層した発光層を設けた構成としてある。

【0018】さらに、第3の発明では、青色発光の有機材と橙色発光の有機材とで発光層を形成し、さらに、所定の電圧値の定電圧パルス、または、所定の電流値の定電流パルスによって給電し白色発光させる構成としてある。

【0019】

【作用】上記有機発光素子は、青色発光の有機材と橙色発光の有機材とからなる発光層を備えるため、発光色が給電する電圧値または電流値によって、橙色、白色、青色の順に、また、この逆順に大きく変化する。

【0020】したがって、白色発光となる電圧値または電流値により給電することにより、発光素子が白色発光する。このことから、白色発光となる電圧値の定電圧パルス、または、白色発光となる電流値の定電流パルスによって給電駆動する構成とすることにより、所望の輝度特性で安定した白色発光を得ることができる。また、青色発光の有機材を陽極側に設けることにより、青色光が橙色発光の有機材によって吸収されることがない。

【0021】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態について図面に沿って説明する。図1(A)は白色発光する有機発光素子の一実施形態を示す簡略図である。図示する如く、この有機発光素子は、ガラス基板21に陽極22を膜形成し、その上に、正孔輸送層23、青色発光層24、橙色発光層25、電子輸送層26を積層し、さらに、電子輸送層26に陰極27を膜形成した構成としてある。

【0022】ガラス基板21は、透明または半透明のガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネイト、非晶質ポリオレフィン等を使用して形成することができる。

【0023】陽極22は、従来例同様に、Au等の半透明の金属、ITO、SnO₂、ZnO等を蒸着やスパッタリングなどの方法で透明導電膜として形成することができる。なお、この陽極22については、厚さ10~500nm程度とし、光の透過率を80%以上とすることが好ましい。

【0024】正孔輸送層23は、ホール移動度が高く、かつ、透明で成膜性の良いものが好ましい。したがって、TPD等のトリフェニルアミン導電体の他、フタロシアニン、銅フタロシアニン等のポリオレフィン系化合物、ヒドラゾン誘導体、アリアルアミン誘導体等を用いて形成することができる。

【0025】なお、正孔輸送層23は、正孔注入機能を有する層と正孔輸送機能を有する層とを個別に設けてもよい。この構成では、正孔注入層は陽極22からの正孔の注入を容易にする機能を有し、正孔輸送層は正孔を輸

送する機能と電子を妨げる機能を有するようになる。また、上記のように正孔注入層と正孔輸送層とを別々に設ける場合は、これら層膜厚は10~200nm程度とすることが好ましい。

【0026】青色発光層24は、発光波長帯域の極大波長が400~550nmの有機材を使用する。具体的には、極大波長が460~500nm程度の有機材を使用して形成することが好ましい。このような有機材としては、ジスチリル誘導体、トリアゾール誘導体等がある。

また、この青色発光層24は、単一の発光材で発光させ、或いは、2種類以上の発光体を混合させて発光させる構成としてもよい。

【0027】橙色発光層25は、発光は波長帯域の極大波長が570~620nmの有機材を使用する。具体的には、極大波長が570~590nm程度の有機材を使用して形成することが好ましい。このような有機材としては、DCMI(スチリル色素)等がある。

(DCMI: 4-dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran)

また、この橙色発光層25についても、単一の発光材で発光させ、或いは、2種類以上の発光体を混合させて発光させる構成としてもよい。

【0028】青色発光層24と橙色発光層25の厚さは特に制限されないが、5~100nm程度とすることが好ましい。ただ、これら発光層24、25の膜厚については、正孔輸送層23や電子輸送層26のキャリア移動度等を考慮しながらコントロールすれば、これら発光層24、25の再結合領域、発光領域を自由に変えることができるから、発光素子の駆動電圧と発光色との関係を制御することができる。

【0029】電子輸送層26は、アルミキレート錯体(Alq₃)、ジスチリルビフェニル誘導体(DPVB_i)、オキサジアゾール誘導体、ビスチリルアントラセン誘導体、ベンゾオキサゾールチオフェン誘導体等を使用して形成することができ、膜厚としては10~200nm程度とすることが好ましい。

【0030】陰極27は、Al、In、Mg、Ti(チタン)等の金属、Mg-Ag合金、Mg-In合金等のMg合金、Al-Li合金、Al-Sr(ストロンチウム)合金等のAl合金、或いは、LiF(弗化リチウム)、CaF₂(弗化カルシウム)、LiO(酸化リチウム)等の仕事関数の低い金属の弗化物又は酸化物を電子輸送層26の上に薄く成膜し、その上に金属層を形成する等、低仕事関数で耐食性に優れた材料で形成することができる。

【0031】この陰極27の膜厚は、電子注入を充分に行なえる一定以上の厚さがあればよく、50nm程度以上あればよい。上限として限りがないが、例えば、100~500nm程度とすることが好ましい。

【0032】上記のように構成した有機発光素子は、陽極22と陰極27とに直流電圧を印加することにより発光する。つまり、陽極22より注入された正孔が正孔輸送層23を経て発光層に送られ、また、陰極27より注入された電子が電子輸送層26を経て発光層に送られ、発光層において正孔と電子が結合し、このとき発光する。また、この有機発光素子は印加する電圧値又は電流値を変化させると、発光色が橙色、白色、青色の順に、また、この逆順に変わる。したがって、この有機発光素子は、橙色発光素子、白色発光素子、青色発光素子として用途によって使い分けることができる。

【0033】このように、この有機発光素子は所定の電圧値又は電流値によって給電することにより白色発光素子となるから、白色発光となる電圧値の定電圧パルス、また、白色発光となる電流値の定電流パルスで給電することにより、所望の輝度で安定した白色発光するものとなる。

【0034】図1(B)は、発光層が電子輸送層26を兼ねる構成とした有機発光素子の簡略図である。この有機発光素子は、ガラス基板21に陽極22を膜形成し、その上に、正孔輸送層23、青色発光層24、橙色発光層25を積層し、さらに、橙色発光層25に陰極27を膜形成してある。

【0035】図1(C)は、正孔輸送層23を備えない構成とした有機発光素子の簡略図である。この有機発光素子は、ガラス基板21に陽極22を膜形成し、その上に、青色発光層24、橙色発光層25、電子輸送層26を積層し、さらに、電子輸送層26に陰極27を膜形成してある。

【0036】図1(D)は、正孔輸送層23と電子輸送層26を備えない有機発光素子の簡略図である。この有機発光素子は、ガラス基板21に陽極22を膜形成し、その上に、青色発光層24と橙色発光層25を積層し、さらに、橙色発光層25に陰極27を膜形成してある。

【0037】図1(B)、図1(C)、図1(D)に示した有機発光素子も図1(A)の有機発光素子と同様に、白色発光させることができ、発光層の発光が陽極22とガラス基板21を通して射出される。

【0038】

【実施例】次に、上記した有機発光素子の実施例について説明する。

実施例 1. 基板はガラス基板を使用し、このガラス基板にITO透明電極をスパッタリング法により形成して陽極を設けた。ITOの抵抗値は $10\Omega/\square$ であった。ITOを設けたガラス基板は所定の形状にエッチングした後、アセトン、イソプロピルアルコール等で超音波洗浄し、さらに、乾燥させた。続いて、このガラス基板をさらにUV-O₃（紫外線照射によりオゾンを生じ、オゾンにより汚れを除去する）洗浄した後、真空蒸着槽内にセットし、槽内を 1×10^{-5} Torr 程度まで減

圧した。

【0039】このように処理したガラス基板に、正孔注入層としてm-MTDATAを $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/sec}$ のレートで 100 nm 蒸着し、続いて、正孔輸送層としてTPDを $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/sec}$ のレートで 100 nm 蒸着した。

【0040】次に、青色発光層としてTPB（テトラフェニルブタジエン）を $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/sec}$ のレートで 80 nm 蒸着した。さらに、橙色発光層としてAlq₃にDCMを微量ドーブした層を設けた。この層はAlq₃とDCMを各々2つの蒸着源に仕込み、同時に蒸着することにより得た。Alq₃を $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/sec}$ のレートで 20 nm 蒸着し、その間、DCMも $0.01 \sim 0.02 \text{ nm/sec}$ のレートで同時に蒸着を行った。以上の方法により、Alq₃に対しDCMを5 wt %ドーブした橙色発光層を得た。

【0041】続いて、電子輸送層としてAlq₃を $0.2 \sim 0.4 \text{ nm/sec}$ のレートで 100 nm 蒸着した。最後に、MgAg電極をwt比でMg:Ag=20:1となるようにして、膜厚 200 nm 蒸着し陰極を形成した。

【0042】このように実施した有機発光素子に直流電圧を印加して色度を測定した。図2はこの測定結果を示す色度座標図である。この実施例1の有機発光素子は曲線aによって示す測定結果を得た。なお、この測定での色度は、 $X=0.44$ 、 $Y=0.44$ （4V印加時）から、 $X=0.37$ 、 $Y=0.38$ （20V印加時）まで印加電圧を上昇変化させた。

【0043】この実施例1の有機発光素子は、図2より分かる通り、20V印加電圧でやや黄色みがかってはいるが、比較的白い発光色が得られた。

【0044】実施例 2. 実施例1における青色発光層の膜厚を 95 nm とし、橙色発光層の膜厚を 5 nm とした。このように実施した青色発光層と橙色発光層以外は実施例1の有機発光素子と同じ構成とした。この実施例2の有機発光素子の測定結果は、図2に示す曲線bのようになった。

【0045】なお、色度は、 $X=0.37$ 、 $Y=0.41$ （4V印加時）から、 $X=0.30$ 、 $Y=0.33$ （20V印加時）まで印加電圧を上昇変化させた。図2より分かる通り、この実施例2の有機発光素子は、低い電圧でさらに白い発光色が得られた。なお、カラーテレビの標準方式であるNTSC方式においては、色度座標上の $X=Y=0.33$ が白色の標準点となるから、この値に近い程良い。

【0046】以上、本発明の実施形態と実施例について説明したが、発光層については、陽極側に青色発光層24を、陰極側に橙色発光層25を各々配置することが好ましいが、この反対に、陽極側に橙色発光層25を、陰極側に青色発光層24を各々配置してもよい。

【0047】

【発明の効果】上記した通り、本発明によれば、青色発光の有機材と橙色発光の有機材とからなる発光層を設けるだけの簡単な素子構成によって白色発光の有機発光素子を提供することができる。

【0048】また、青色発光の有機材を陽極側に、橙色発光の有機材を陰極側に各々設けたことから、青色発光が橙色発光材を通らずに透明基板に達するので、青色発光が橙色発光材に吸収されることがなく、効果的に白色発光する発光素子となる。

【0049】また、この発明の有機発光素子は、所定の電圧値の定電圧パルスまたは、所定の電流値の定電流パルスによって給電駆動することにより、所望の輝度で安定した白色発光する発光素子となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(A)は、本発明の一実施形態を示す有機発光素子の簡略図である。図1(B)は、電子輸送層を備えない構成とした図1(A)同様の有機発光素子を示す簡略図である。図1(C)は、正孔輸送層を備えない構成とした図1(A)同様の有機発光素子を示す簡略図*20

*である。図1(D)は、正孔輸送層と電子輸送層とを備えない構成とした図1(A)同様の有機発光素子を示す簡略図である。

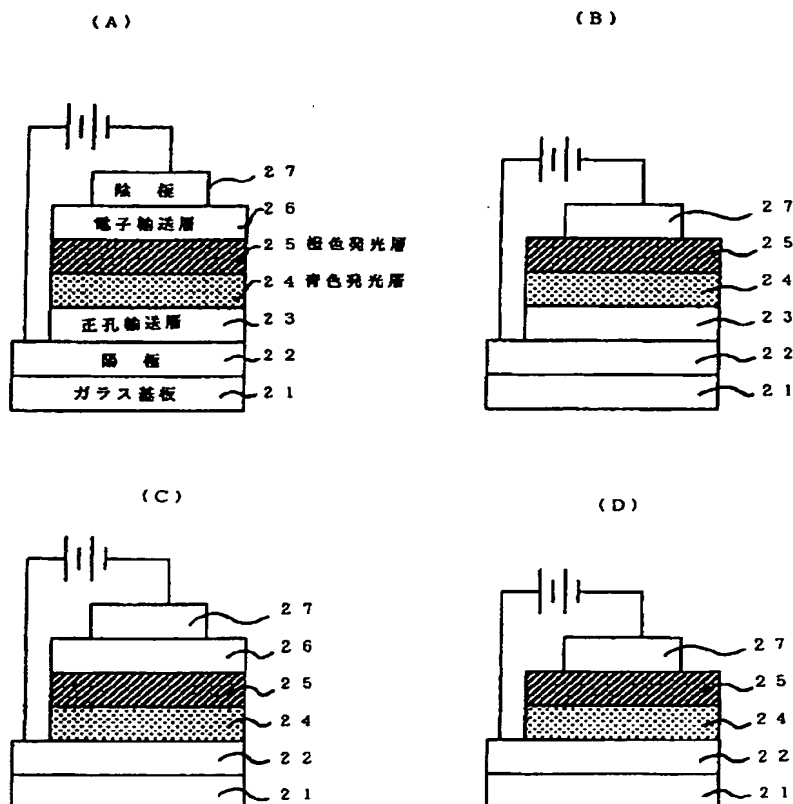
【図2】本発明の各実施例の測定結果を示す色度座標図である。

【図3】図3(A)は、従来例として示した有機発光素子の簡略図である。図3(B)は、電子輸送層を備えない図3(A)同様の有機発光素子を示す簡略図である。図3(C)は、正孔輸送層を備えない図3(A)同様の有機発光素子を示す簡略図である。図3(D)は、正孔輸送層と電子輸送層とを備えない図3(A)同様の有機発光素子を示す簡略図である。

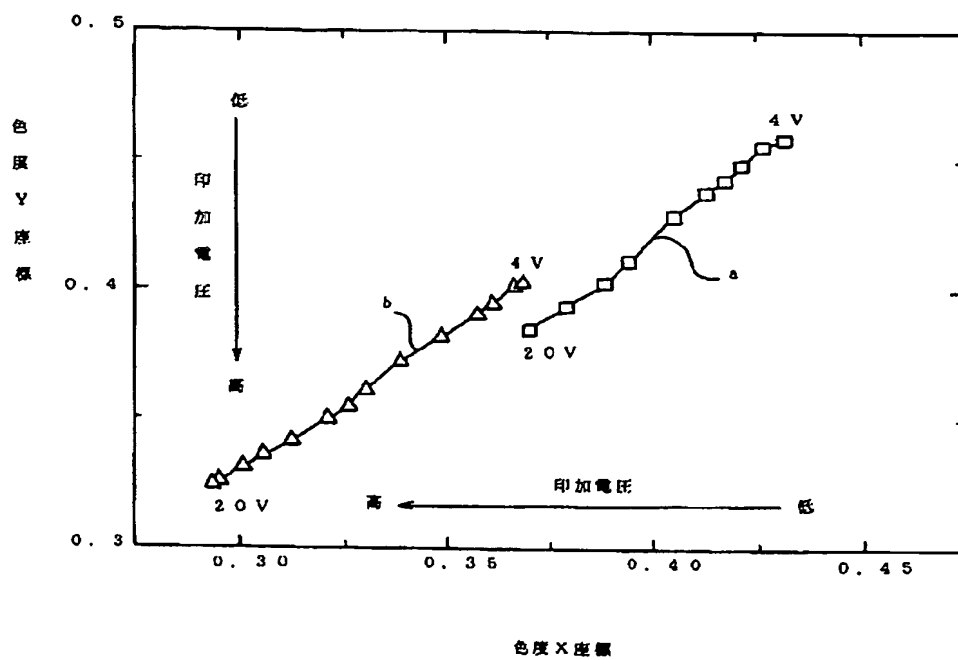
【符号の説明】

- 21 ガラス基板
- 22 陽極
- 23 正孔輸送層
- 24 青色発光層
- 25 橙色発光層
- 26 電子輸送層
- 27 陰極

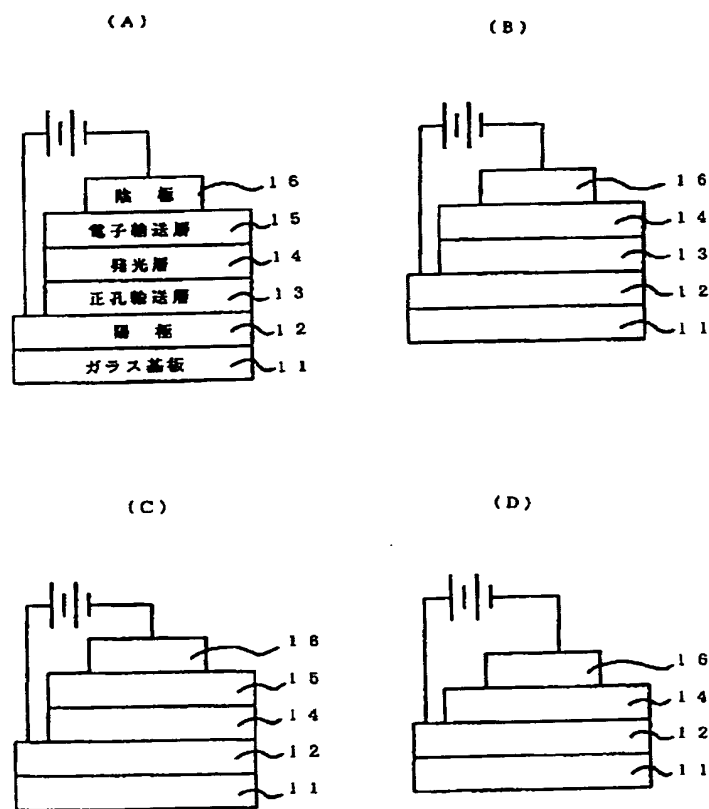
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小川 昭雄
東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
ー電気株式会社内
(72)発明者 田中 進一
東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
ー電気株式会社内

(72)発明者 小松 悠紀
東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
ー電気株式会社内
(72)発明者 甚出 行俊
東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレ
ー電気株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 CA01 CA05 CB01
DA00 DA01 DB03 EB00 FA01
FA03 GA02 GA04
5C058 AA06 AB03 BA29 BA35